

## 明 細 書

金属ナノ粒子及びその製造方法、金属ナノ粒子分散液及びその製造方法、並びに金属細線及び金属膜及びその形成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、金属ナノ粒子及びその製造方法、金属ナノ粒子分散液及びその製造方法、並びに金属細線及び金属膜及びその形成方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来、100nm以下の金属ナノ粒子からなる導電性金属ナノ粒子の製造方法としては、貴金属又は銅のイオンを還元することにより、貴金属又は銅のコロイドを得る方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。また、アミノ基とカルボキシル基を少なくとも1個有する化合物を含有する金属コロイド液が知られている(例えば、特許文献2参照)。しかし、いずれの場合も、高濃度で安定した金属コロイドを作製することは困難である。

特許文献1:特開平11-319538号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平2002-245854号公報(特許請求の範囲)

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0003] 電気電子工業の分野で用いられる配線の形成法では、近年、低温化が進んでいる。また、金属ナノ粒子を塗布・乾燥・焼成する基材としては、ガラス、ポリイミド等の種々のものが使用されており、これらの基材以外にも、最近では、ガラス上にTFT(薄膜トランジスタ)が搭載されている基板に対しても金属ナノ粒子を適用することがあり、成膜温度の低温化が要求されている。焼成温度は、その基材の性質にもよるが、低いものは200℃での焼成が要求されている。

[0004] こうした状況の中、低温焼成で、しかもできるだけ塗布回数或いは成膜回数を少なくして所望の厚さを有する配線を形成したいという要求は強い。そのためには、低温焼成でも抵抗率が低い配線が得られ、しかも金属濃度が高い分散金属ナノ粒子を得ることが望まれている。従来、このような用途に用いられる金属ナノ粒子からなる膜を

形成するには、低抵抗を実現できるが高温焼成が必要であったり、低温処理が可能であるが塗布回数が多くなる等の問題があった。また、塗布回数を少なくするために、塗布液の固形分濃度を何らかの方法で濃くしたとしても、得られた液が不安定になり、2次凝集を起こして金属粒子が沈降するという問題もあった。

- [0005] 本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決することにより、塗布回数或いは成膜回数を低減できるように金属固形分の高濃度化を実現しつつ、しかも低温焼成処理によって十分な導電率を達成できる、安定した金属ナノ粒子及びその製造方法、金属ナノ粒子分散液及びその製造方法、並びにこの分散液を用いて得られた金属細線及び金属膜及びその形成方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明の金属ナノ粒子は、各金属の周りに分散剤として有機金属化合物が付着しているものであることを特徴とする。

この有機金属化合物は、貴金属及び遷移金属から選ばれた少なくとも1種の金属又はこれらの金属の少なくとも2種からなる合金を含むものであることを特徴とする。

- [0007] 上記有機金属化合物は、脂肪酸の有機金属化合物、アミンの金属錯体、脂肪酸の有機金属化合物とアミンの金属錯体との混合物であることを特徴とする。

- [0008] 上記脂肪酸は、直鎖又は分枝構造を有する $C_6-C_{22}$ の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸であることを特徴とし、例えば、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸である。

- [0009] 上記アミンは、直鎖又は分枝構造を有する $C_6-C_{13}$ の脂肪族アミンであることを特徴とし、例えば、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1,3-ジメチル-n-ブチルアミン、1-アミノウンデカン、1-アミノトリデカンから選ばれた少なくとも1種のアミンである。

- [0010] 本発明の金属ナノ粒子の製造方法は、上記脂肪酸の有機金属化合物、上記アミンの金属錯体、又はこの有機金属化合物と金属錯体との混合物を非極性溶媒に溶解せしめ、この液に還元剤を添加して還元処理し、金属ナノ粒子を得ることを特徴とす

る。

上記還元処理は、さらに、水素ガス、一酸化炭素ガス、水素含有ガス、又は一酸化炭素含有ガスを導入することにより行われることを特徴とする。

- [0011] 上記製造方法において、還元処理の後、さらに、脱イオン水を添加、攪拌して静置し、不純物を極性溶媒に移行させ、非極性溶媒中の不純物濃度を低減させることを特徴とする。

本発明の金属ナノ粒子分散液は、上記製造方法により得られた金属ナノ粒子を含む分散液を濃縮し、金属ナノ粒子を再分散することにより、金属ナノ粒子の濃度範囲を5wt%以上90wt%以下としたことを特徴とする。

- [0012] 本発明の金属ナノ粒子分散液の製造方法は、上記製造方法により得られた金属ナノ粒子を含む分散液を濃縮し、金属ナノ粒子を再分散することにより、金属ナノ粒子の濃度範囲が5wt%以上90wt%以下である金属ナノ粒子分散液を得ることを特徴とする。

上記した金属ナノ粒子の大きさは、1nm以上100nm以下であることを特徴とする。

- [0013] 本発明の金属細線又は金属膜の形成方法は、上記金属ナノ粒子を含む分散液、上記製造方法により得られた金属ナノ粒子を含む分散液、上記分散液、又は上記製造方法により得られた金属ナノ粒子分散液を基材に塗布し、乾燥後焼成して導電性を有する金属細線又は金属膜を形成することを特徴とする。

本発明の金属細線又は金属膜は、上記形成方法によって得られる。

上記焼成の温度は、140〜300℃であることを特徴とし、好ましくは140〜220℃である。

### 発明の効果

- [0014] 本発明によれば、高濃度の安定した金属ナノ粒子分散液を提供できるので、その塗布回数、成膜回数を低減できると共に、しかも220℃程度の低温での焼成処理によっても十分実用的な導電率を達成できる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明の金属ナノ粒子の構成金属は、Ag、Au、Cu、Pt、Pd、W、Ni、Ta、In、Sn、Zn、Cr、Fe、Co、及びSi等からなる群から選ばれた1種若しくは2種以上の金

属又はこれら金属の少なくとも2種からなる合金であり、目的・用途に合わせて適宜選定すれば良く、これらの金属のうち、Ag、Au等の貴金属、及びCuから選ばれた少なくとも1種の金属、又はこれらの金属の少なくとも2種からなる合金が好ましい。還元剤由来のB、N、P等が混在してもかまわない。上記金属で構成された金属ナノ粒子は、この金属の周りに分散剤として有機金属化合物が付着している構造を有する。ここで言う「付着」とは、有機酸金属塩、金属アミン錯体が金属イオンを介して金属粒子の表面に吸着することをいい、金属粒子が有機分散体に安定に分散するのを助けている状態にある。

- [0016] 上記有機金属化合物としての脂肪酸の有機金属化合物を構成する脂肪酸は、 $C_{6-22}$ の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸であり、好ましくは、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸である。

また、有機金属化合物としてのアミンの金属錯体を構成するアミンは、例えばアルキルアミンから選ばれた少なくとも1種であればよい。

- [0017] 本発明で使用するのことができるアルキルアミンとしては、特に限定されるわけではなく、第1〜3級アミンであっても、モノアミン、ジアミン、トリアミン等の多価アミンであっても良い。特に、炭素数4〜20の主骨格を持つアルキルアミンが好ましく、炭素数8〜18の主骨格を持つアルキルアミンが安定性、ハンドリング性の点からはさらに好ましい。また、全ての級数のアルキルアミンが分散剤として有効に働くが、第1級のアルキルアミンが安定性、ハンドリング性の点からは好適に用いられる。アルキルアミンの主鎖の炭素数が4より短かいと、アミンの塩基性が強過ぎて金属ナノ粒子を腐食する傾向があり、最終的にはこのナノ粒子を溶かしてしまうという問題がある。また、アルキルアミンの主鎖の炭素数が20よりも長いと、金属ナノ分散液の濃度を高くしたときに、分散液の粘度が上昇してハンドリング性がやや劣るようになり、また、焼成後の金属細線や膜中に炭素が残留しやすくなって、比抵抗値が上昇するという問題がある。

- [0018] 本発明で使用するのことができるアルキルアミンの具体例としては、例えば、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、ドデシルアミン、ヘキサドデシル

アミン、オクタデシルアミン、ココアミン、タロウアミン、水素化タロウアミン、オレイルアミン、ラウリルアミン、及びステアリルアミンなどのような第1級アミン、ジココアミン、ジ水素化タロウアミン、及びジステアリルアミンなどのような第2級アミン、並びにドデシルジメチルアミン、ジドデシルモノメチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、オクタデシルジメチルアミン、ココジメチルアミン、ドデシルテトラデシルジメチルアミン、及びトリオクチルアミンなどのような第3級アミンや、その他に、ナフタレンジアミン、ステアリルプロピレンジアミン、オクタメチレンジアミン、及びノナレンジアミンなどのようなジアミンがある。これらのアミン中、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1,3-ジメチル-n-ブチルアミン、1-アミノウンデカン、1-アミノトリデカンが好ましい。

[0019] 本発明によれば、金属ナノ粒子を含んだ分散液中のアルキルアミンの含有量は、金属ナノ粒子金属重量基準で、0.1重量%以上10重量%以下、望ましくは1重量%以上5重量%以下である。0.1重量%未満では、脂肪酸金属化合物同士が結合しあい増粘作用が現れ、還元後の分散性が悪くなり、一方10重量%を超えると、窒素と金属との強固な結合による効果が出始め、焼成熱分解過程においても窒素が取りきれずに低温焼成特性の妨げになる。

[0020] 本発明によれば、上記有機金属化合物はまた、任意の割合の脂肪酸の有機金属化合物とアミン金属錯体との混合物であってもよい。

本発明の金属ナノ粒子の製造方法によれば、脂肪酸の有機金属化合物及び/又はアミンの金属錯体を非極性溶媒に溶解せしめ、この液に還元剤を添加して還元処理し、金属ナノ粒子を得る。

[0021] 上記還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ターシャリーブチルアミンボラン等を用いることが好ましい。還元剤としては、これらに限定されるわけではなく、同じ還元作用を有するものであれば、公知の他の還元剤を用いてもよい。この還元反応は、反応系にさらに水素ガス、一酸化炭素ガス、水素含有ガス、一酸化炭素含有ガスを導入することにより行われることが好ましい。

上記還元処理は、攪拌処理中にバブリングを行い、室温或いは加熱還流下のような条件下で行われる。

[0022] 上記したように、非極性溶媒中で還元処理して金属コロイドを形成するが、反応液中には不純物（例えば、還元剤中のホウ素等）が存在する。そのため、反応液に脱イオン水を添加、攪拌した後、所定の時間静置して上澄みを回収する。このとき、反応液中に存在する不純物のうち親水性の不純物は、水層の方に移動するので、不純物の低減下が可能になる。脱イオン水の代わりに炭素数の短い極性溶媒を使用してよい。さらに、過剰な脂肪酸や脂肪酸エステルやアミン等を取り除き、純度及び金属濃度を上げるため、限外濾過等の濾過により濃縮することができ、その結果、5wt%以上90wt%以下の金属ナノ粒子を含んだ分散液を得ることができる。

[0023] 本発明によれば、以上のように製造された金属ナノ粒子分散液の場合、90重量%の高濃度であってもナノ粒子同士が凝集を起こさず、また、分散液の流動性が失われることもない。90重量%の金属ナノ粒子分散液を、例えば、IC基板などに用いられる多層配線やICの内部配線に用いる場合、この分散液は流動性を失うこともなく、また、金属ナノ粒子が凝集を起こすことも無いため、電導性が均一な欠損の無い微細な配線パターンを形成することができる。

[0024] 本発明において用いる非極性溶媒は、例えば、極性の弱い溶媒であって、主鎖の炭素数が6〜18である有機溶媒を用いることが好ましい。炭素数が6未満であると、溶媒極性が強くて分散しないか、または乾燥が早すぎて分散液製品のハンドリング上で問題がある。炭素数が18を超えると、粘度の上昇や焼成時に炭素が残留し易いという問題がある。これらの溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、トリメチルペンタンなどの長鎖アルカンや、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの環状アルカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ドデシルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、シクロヘキサノール、テルピネオールなどのアルコールを用いることができる。これらの溶媒は、単独で用いても、混合溶媒の形で用いても良い。例えば、長鎖アルカンの混合物であるミネラルスピリットであっても良い。

また、極性溶媒は、炭素数の短い溶媒であり、例えば、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。

[0025] 本発明により提供できる金属ナノ粒子の大きさは100nm以下である。IC基板等の多層配線や半導体の内部配線等の場合、近年ますますファイン化が進み、1  $\mu$  m以下の配線が要求されてきているので、金属ナノ粒子の大きさは、要求される線幅の1/10以下、すなわち1nm以上100nm以下、好ましくは1nm以上10nm以下であることが要望されるが、本発明の金属ナノ粒子は、この要望を十分に満足する。また、100nmより大きい粒子は自重により沈降現象を生じ、良好な分散特性が得られなくなる。

本発明の導電性を有する金属細線又は金属膜の形成方法によれば、上記金属ナノ粒子分散液を各種基材に、例えば、スピコート法等の塗布法を用いて塗布し、乾燥後焼成する。この際の乾燥温度は、塗布液が流れない程度であれば良く、例えば、50ー100℃で充分である。また、焼成温度は、例えば、140ー300℃、好ましくは、140ー220℃で、充分実用的な導電率を達成できる。

#### 実施例 1

[0026] 有機酸塩としてオレイン酸銀、アミン錯体としてオクチルアミンの銀錯体を選定した。始めにオレイン酸銀28g、オクチルアミンの銀錯体12gを非極性溶媒に加え、均一な液とした。この後、ジメチルアミンボランを10%となるようにメタノールに溶解させた還元剤溶液0.1gを上記オレイン酸銀とオクチルアミン銀錯体との溶液に添加し、反応させた。還元剤溶液添加直後に、液の色は透明から茶色に変化し、金属コロイドの形成が確認された。このままではボロン等の不純物が存在するため、この反応液に脱イオン水を加え、激しく攪拌した後一晩静置し、上澄みだけを回収した。さらに、熱分解に影響を与える過剰なオレイン酸やオクチルアミンを取り除くため、限外濾過にて濃縮し、非極性溶媒としてトルエンを用いて濃度調整を行い、濃度35wt%のAg分散液を調製した。このAgナノ粒子の粒径は5nmであった。

この分散液をスピコート法により、基板(ガラス)上に塗布し、100℃乾燥、250℃焼成により銀の薄膜を作製した。この薄膜の表面抵抗を測定したところ、膜厚0.3  $\mu$  mで比抵抗 $3.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。

#### 実施例 2

[0027] 有機酸としてリノール酸銀、また、アミン錯体としてオクチルアミンの銀錯体を使用し

た以外は、実施例1と同様な方法で銀ナノ粒子の合成、成膜、評価を行った。このときの抵抗値は、膜厚0.3  $\mu\text{m}$ で比抵抗 $3.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0028] 以下の表1に示す原料を用いて実施例1と同様な方法で金属ナノ粒子の合成、成膜、評価を行った。

(表1)



実施例	有機酸塩	アミン	還元剤	金属濃度(%)	膜厚( $\mu\text{m}$ )	抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
3	デカン酸Ag	ヘキシルアミンAg	t-ブチルアミンボラン	35	0.30	$3.2 \times 10^{-6}$
4	デセン酸Ag	オクチルアミンAg	水素化ホウ素Na	35	0.35	$4.8 \times 10^{-6}$
5	オレイン酸Ag	ドデシルアミンAg	ジメチルアミンボラン	35	0.35	$4.2 \times 10^{-6}$
6	ヘプタン酸Ag	ヘプチルアミンAg	ジメチルアミンボラン	35	0.35	$3.5 \times 10^{-6}$
7	オクタン酸Ag	ヘキシルアミンAg	t-ブチルアミンボラン	35	0.25	$4.0 \times 10^{-6}$
8	ノナン酸Ag	デシルアミンAg	水素化ホウ素Na	35	0.30	$3.3 \times 10^{-6}$
9	オレイン酸Ag	2-エチルヘキシルアミンAg	COガス	35	0.25	$3.6 \times 10^{-6}$
10	デカン酸Ag	1-アミノウンデカンAg	H <sub>2</sub> ガス	35	0.30	$4.0 \times 10^{-6}$
11	デセン酸Ag	ヘキシルアミンAg	CO + N <sub>2</sub> ガス	35	0.25	$3.8 \times 10^{-6}$
12	リノール酸Ag	オクチルアミンAg	H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ガス	35	0.25	$3.5 \times 10^{-6}$
13	リノレン酸Ag	ヘプチルアミンAg	t-ブチルアミンボラン	35	0.30	$3.2 \times 10^{-6}$
14	ヘキサノ酸Ag	ヘキシルアミンAg	水素化ホウ素Na	35	0.30	$3.8 \times 10^{-6}$
15	ドデカン酸Ag	デシルアミンAg	ジメチルアミンボラン	35	0.25	$3.5 \times 10^{-6}$
16	オレイン酸Ag	ヘプチルアミンAg	t-ブチルアミンボラン	35	0.25	$3.9 \times 10^{-6}$
17	デカン酸Au	ヘキシルアミンAu	CO + N <sub>2</sub> ガス	35	0.30	$4.0 \times 10^{-6}$
18	デセン酸Au	1-アミノウンデカンAu	H <sub>2</sub> ガス	35	0.25	$3.4 \times 10^{-6}$
19	リノール酸Au	ヘプチルアミンAu	ジメチルアミンボラン	35	0.25	$3.6 \times 10^{-6}$
20	リノレン酸Au	オクチルアミンAu	t-ブチルアミンボラン	35	0.30	$3.9 \times 10^{-6}$
21	ヘキサノ酸Au	デシルアミンAu	t-ブチルアミンボラン	35	0.30	$3.5 \times 10^{-6}$
22	ドデカン酸Au	ヘキシルアミンAu	H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ガス	35	0.25	$3.8 \times 10^{-6}$
23	オレイン酸Au	ヘプチルアミンAu	水素化ホウ素Na	35	0.25	$3.2 \times 10^{-6}$

[0029] 実施例5に示したオレイン酸Ag、ドデシルアミンAg錯体を用いて作製した銀ナノ粒子のTOF-SIMS分析を行った結果を図に1示す。この結果から、金属表面に、オレイン酸銀(Oleic acid+Ag)又はドデシルアミン銀(Dodecylamine+Ag)が付着していること

が確認された。

### 比較例1

- [0030] 10%硝酸銀水溶液に対し、分散剤として高分子系のソルスパス24000(商品名:ゼネカ社製)を使用し、還元剤としてジエタノールアミンを使用し、実施例1と同様な方法で銀ナノ粒子分散液を調製した。反応後に、最終濃度を35%に調整した。

この分散液をスピンコート法により、基板上に塗布し、100℃乾燥、250℃焼成により銀の薄膜を作製した。この薄膜の表面抵抗を測定したところ、膜厚0.3 $\mu$ mで比抵抗 $7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

### 比較例2

- [0031] 合成グリシン0.44gと硫酸第一鉄七水和物3.2gとを90mLのイオン交換水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液(和光純薬工業(株)製、試薬特級をイオン交換水で適当な濃度に調整したもの)でpH7に調整した後、イオン交換水を添加して全量を128mLにした。次に、室温下にマグネティックスターラーで攪拌しながら、これに1gの硝酸銀を含む水溶液2mLを滴下させて金属含有量約5g/Lの銀コロイド液を作製した。このとき、銀1gに対するグリシンの量は0.69gとなる。

上記銀コロイド液の濃度が低いため、限外濾過により高濃度化を行ったが、途中で凝集を起こした。また、十分な導電性を得るためには膜厚を稼がなければならないが、この濃度では10回以上の塗布が必要であった。

### 図面の簡単な説明

- [0032] [図1]実施例5で作製した本発明の銀ナノ粒子のTOF-SIMS分析の結果を示すグラフ。

### 産業上の利用可能性

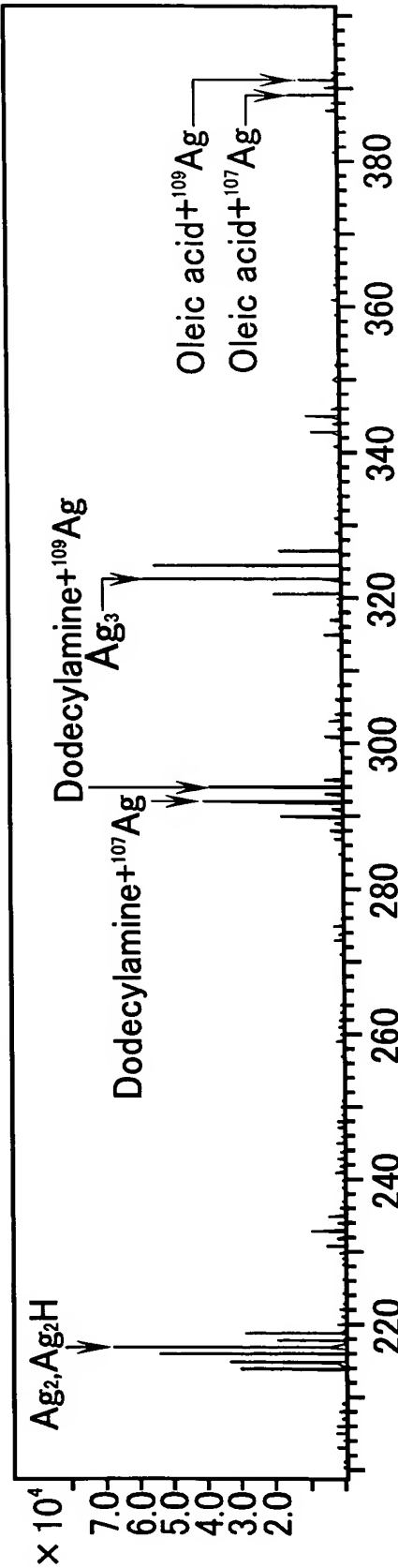
- [0033] 本発明の金属ナノ粒子を含む分散液は、金属濃度が非常に高いので成膜回数を低減できると共に、低温焼成処理によって十分実用的な導電率を達成できる。この金属ナノ粒子分散液は、例えば、電気電子工業等の分野でフラットパネルディスプレイ等のディスプレイ機器やプリント配線の分野で金属配線等の作製に用いられる。

## 請求の範囲

- [1] 金属ナノ粒子が、各金属の周りに分散剤として有機金属化合物が付着しているものであることを特徴とする金属ナノ粒子。
- [2] 前記有機金属化合物が、貴金属及び遷移金属から選ばれた少なくとも1種の金属又はこれら金属の少なくとも2種からなる合金を含むものであることを特徴とする請求項1記載の金属ナノ粒子。
- [3] 前記有機金属化合物が、脂肪酸の有機金属化合物、アミンの金属錯体、又は脂肪酸の有機金属化合物とアミンの金属錯体との混合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の金属ナノ粒子。
- [4] 前記脂肪酸が、直鎖又は分枝構造を有するC6〜C22の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸であることを特徴とする請求項3記載の金属ナノ粒子。
- [5] 前記脂肪酸が、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸であることを特徴とする請求項4記載の金属ナノ粒子。
- [6] 前記アミンが、直鎖又は分枝構造を有する脂肪族アミンであることを特徴とする請求項3記載の金属ナノ粒子。
- [7] 前記アミンが、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1,3-ジメチル-n-ブチルアミン、1-アミノウンデカン、1-アミノトリデカンから選ばれた少なくとも1種のアミンであることを特徴とする請求項6記載の金属ナノ粒子。
- [8] 前記金属ナノ粒子の大きさが、1nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項1〜7のいずれかに記載の金属ナノ粒子。
- [9] 請求項4若しくは5記載の脂肪酸の有機金属化合物、請求項6若しくは7記載のアミンの金属錯体、又は該有機金属化合物と該金属錯体との混合物を非極性溶媒に溶解せしめ、この液に還元剤を添加して還元処理し、金属ナノ粒子を得ることを特徴とする金属ナノ粒子の製造方法。

- [10] 前記還元処理が、さらに、水素ガス、一酸化炭素ガス、水素含有ガス又は一酸化炭素含有ガスを導入することにより行われることを特徴とする請求項9記載の金属ナノ粒子の製造方法。
- [11] 前記還元処理の後、さらに、脱イオン水を添加、攪拌して静置し、不純物を極性溶媒に移行させ、非極性溶媒中の不純物濃度を低減させることを特徴とする請求項9又は10記載の金属ナノ粒子の製造方法。
- [12] 前記金属ナノ粒子の大きさが、1nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の金属ナノ粒子の製造方法。
- [13] 請求項9～12のいずれかに記載の方法により得られた金属ナノ粒子を含む分散液を濃縮し、金属ナノ粒子を再分散することにより、金属ナノ粒子の濃度範囲を5wt%以上90wt%以下としたことを特徴とする金属ナノ粒子分散液。
- [14] 前記金属ナノ粒子の大きさが、1nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項13記載の金属ナノ粒子分散液。
- [15] 請求項9～12のいずれかに記載の方法により得られた金属ナノ粒子を含む分散液を濃縮し、金属ナノ粒子を再分散することにより、金属ナノ粒子の濃度範囲が5wt%以上90wt%以下である金属ナノ粒子分散液を得ることを特徴とする金属ナノ粒子分散液の製造方法。
- [16] 前記金属ナノ粒子の大きさが、1nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項15記載の金属ナノ粒子分散液の製造方法。
- [17] 請求項1～8のいずれかに記載の金属ナノ粒子を含む分散液、請求項9～12のいずれかに記載の製造方法により得られた金属ナノ粒子を含む分散液、請求項13若しくは14記載の分散液、又は請求項15若しくは16記載の製造方法により得られた金属ナノ粒子分散液を基材に塗布し、乾燥後焼成して導電性を有する金属細線又は金属膜を形成することを特徴とする金属細線又は金属膜の形成方法。
- [18] 前記焼成の温度が、140～300℃であることを特徴とする請求項17記載の金属細線又は金属膜の形成方法。
- [19] 請求項17又は18記載の形成方法によって得られた金属細線。
- [20] 請求項17又は18記載の形成方法によって得られた金属膜。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012968

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>7</sup> B2B1/00, B01F17/00, B01J19/00, H01L21/288, 23/12, 23/14, 23/06, B22F9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> B82B1/00-3/00, B01F17/00-17/56, B01J19/00, B22F9/00-9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2000/76699 A1 (Kuniaki KIMOTO), 21 December, 2000 (21.12.00), Full text (particularly, examples 1, 2) & AU 5248600 A	1-5, 8-16 17, 18
X Y	Silvia Gomez et al., "Gold nanoparticles from self-assembled gold(I) amine precursors", Chemical communications, 07 October, 2000 (07.10.00), No.19, pages 1945 to 1946, full text	1-3, 6-16 17, 18
X Y	JP 2002-121606 A (ULVAC CORP.), 26 April, 2002 (26.04.02), Full text (particularly, Par. Nos. [0024] to [0026]) & EP 1340568 A1 & US 2003/116057 A1	19, 20 17, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 December, 2004 (13.12.04)

Date of mailing of the international search report  
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/012968

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-183207 A (Tomoe Works Co., Ltd.), 14 July, 1998 (14.07.98), Full text & EP 960675 A1 & US 6358611 B1	1-20
A	JP 07-076710 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 20 March, 1995 (20.03.95), Full text & EP 652293 B1 & US 5389122 A	1-20
A	JP 2002-317215 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text (Family: none)	1-20

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/012968

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B82B1/00, B01F17/00, B01J19/00,  
H01L21/288, 23/12, 23/14, 29/06, B22F9/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B82B1/00-3/00, B01F17/00-17/56, B01J19/00,  
B22F9/00-9/30

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2000/76699 A1 (紀本匡章), 2000.12.21, 全文 (特に実施例1及び2を参照), & AU 5248600 A	1-5, 8-16
Y		17, 18
X	Silvia Gomez et al. "Gold nanoparticles from self-assembled g old(I) amine precursors" Chemical Communications, 2000.10.0 7, No. 19, p. 1945-1946, 全文	1-3, 6-16
Y		17, 18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

13.12.2004

## 国際調査報告の発送日

28.12.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 佐藤 秀樹

2M 3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-121606 A (株式会社アルバック・コーポレートセンター), 2002. 04. 26, 全文 (特に[0024]-[0026]) ,	19, 20
Y	& EP 1340568 A1 & US 2003/116057 A1	17, 18
A	JP 10-183207 A (株式会社巴製作所), 1998. 07. 14, 全文, & EP 960675 A1 & US 6358611 B1	1-20
A	JP 07-076710 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 1995. 0 3. 20, 全文, & EP 652293 B1 & US 5389122 A	1-20
A	JP 2002-317215 A (三ツ星ベルト株式会社), 2002. 10. 31, 全文, (ファミリーなし)	1-20